

F . ENT COOPERATION TREA .

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 October 2000 (25.10.00)	
International application No. PCT/JP00/01604	Applicant's or agent's file reference PC-8325
International filing date (day/month/year) 16 March 2000 (16.03.00)	Priority date (day/month/year) 16 March 1999 (16.03.99)
Applicant NONAKA, Shinichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

02 October 2000 (02.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Antonia Muller</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08J 5/24, 5/04, B29B 11/16, C08L 33/02, C08F 290/00, B32B 17/02, 5/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/55239</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01604</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月16日(16.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/71023 1999年3月16日(16.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 野中真一(NONAKA, Shinichi)[JP/JP] 〒592-0005 大阪府高石市千代田3-7-15 Osaka, (JP) 本宮 滋(MOTOMIYA, Shigeru)[JP/JP] 〒590-0433 大阪府泉南郡熊取町若葉1-22-16 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, NO, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: SHEET-FORM PHOTOCURABLE MATERIAL</p> <p>(54)発明の名称 光硬化性シート状材料</p> <p>(57) Abstract A sheet-form photocurable material which comprises (a) a polymerizable unsaturated monomer, (b) a polymer which is either polymethyl methacrylate or a high-molecular polymer consisting mainly of methyl methacrylate units and which is compatible with or swollen with the monomer (a), (c) a photocuring agent, and (d) a fibrous reinforcement. It is excellent in productivity, handleability, and photocurability. The material is usable for producing a layered molding and forming a backup layer (reinforcing layer) of a molded article. It is useful as a retreading protective material for pipes, covering material, lining material, fixing material, etc.</p>		

(57)要約

(a) 下記重合体(b)に相溶あるいは下記重合体(b)を膨潤する重合性不飽和モノマー；(b) ポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする高分子量の重合体；(c) 光硬化剤；及び(d) 繊維強化材を含有する光硬化性シート状材料は、生産性、取り扱い性に優れ、光硬化性に優れる。この光硬化性シート状材料は、積層成形物の製造や成形物のバックアップ層（補強層）の形成に使用でき、管の更正保護材、被覆材、ライニング材、固定材料等への使用に対し有用な材料となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LY	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

光硬化性シート状材料

5 技術分野

本発明は、生産性、取り扱い性、光硬化性に優れた紫外線および可視光によって硬化可能なシート状材料、積層成形材料及び補強方法に関するものである。

なお、本出願は、特許出願平成11年第71023号を基礎としており、その内容をここに組み込むものとする。

10

背景技術

従来よりシート状材料とする場合、樹脂組成物を増粘させてBステージ化させている。Bステージ化には、例えば、酸化マグネシウムのような金属酸化物を増粘剤として用いたり、イソシアネートによる増粘、光重合開始剤を添加して部分重合させる増粘、結晶性ポリエステルによって増粘させる方法などが知られている。

15

①光硬化性材料の例として、酸化マグネシウムを用いた特開昭63-18674号公報、特開平3-106942号公報がある。

20

②イソシアネートを用いたシート状材料としては、特開昭60-123538号公報等が開示されている。

③紫外線照射によって一部を光重合させシート化する方法は、特公昭58-21927号公報、特開昭56-139535号公報、特開昭57-111322号公報等が開示されている。

25

④結晶性ポリエステルによって増粘させる方法は、特開昭58-67709号公報や特開平5-1123号公報に開示されている。

⑤さらに、光硬化性材料ではないものの、近年、検討されてきたアクリル樹脂微粉末を用いた増粘の具体例として、例えば、不飽和ポリエステル樹脂でのアクリル微粉末による増粘性材料として、特開平5-171022号公報、特開平9-95519号公報、特開平9-174698号公報、特開平9-174781号

公報、特開平9-176331号公報などが挙げられる。また、アクリル樹脂に対しては、特開平5-32720号公報、特開平5-171022号公報、特開平6-298883号公報、特開平6-313019号公報、特開平7-188505号公報、特開平8-225705号公報、特開平10-67906号公報、
5 特開平10-265639号公報、特開平10-279765号公報、特開平10-287716号公報等が開示されている。

これらは、取り扱い性、成形性、低収縮性、成型時のクラック防止、外観、増粘安定性、混練性を改善する目的で使用されている。

従来用いられている増粘方法の場合、例えば、金属酸化物の場合は、スチレン
10 およびアクリルモノマー等重合性モノマーに対してほとんど溶解せず、通常は分散させた状態で使用しており、樹脂組成物は濁り、透明性に劣ることから、光硬化性材料として光硬化性に劣っている。また、その増粘性はポリマー成分に活性OH基やCOOH基が必要であり、ビニルエステル等COOH基を有しない樹脂には使用できないという限界がある上、水分によって増粘性が左右され、安定な
15 シート状材料を得るための制御が難しいという欠点を有している。

イソシアネート増粘の場合は、溶解性は良いものの、金属酸化物以上に水分による増粘阻害を受けやすいために増粘の制御が難しい。さらには、残存のイソシアネートがある場合に、かぶれなどを起こす場合があり、取り扱い性が良好とは言えない。

20 光重合による増粘の場合、最終硬化に光を用いることもあり、増粘と硬化の段階を制御することが難しく、保存安定性に劣るという欠点を有している。

また、特開平5-171022号公報に開示されているようなアクリル樹脂粉末を用いて増粘させた場合、不溶解部分が残ることから濁りが残り、透明性に劣ることから光硬化性が低下するなどの欠点を有している。

25 発明の開示

本発明の目的は、多種のモノマーを反応性希釈剤として使用でき、増粘時間が短く取り扱い性、光硬化性に優れたシート状材料を提供することにある。

本発明者らは、これらの課題について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至

ったものである。

即ち、本発明は、(a) 下記重合体(b) と相溶化あるいは下記重合体(b) を膨潤する重合性不飽和モノマー、(b) ポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする高分子量重合体、(c) 光硬化剤、及び(d) 繊維強化材を含有

5 することを特徴とする光硬化性シート状材料を提供するものである。

好ましくは高分子量重合体(b) は、重量平均分子量10万以上で、粉末状で得られるものである。

重合性不飽和モノマー(a) は、アクリル系重合性モノマーであり、下記表1、2で示すモル牽引定数Gを用い式「 $SP = \Sigma (G) / \text{分子量}$ 」で算出された相溶化パラメーター（以下SPと略）が、8.1～10.0である。

10

本発明の光硬化性シート状材料は、好ましくは（メタ）アクリル系重合体、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、ウレタンアクリレートから選択される1種以上の樹脂(e)を含有する。

重合性不飽和モノマー(a) 100重量部に対する重合体(b)の含有量は、好ましくは1～100重量部である。

15

更に、本発明は、熱可塑性樹脂シートと、前記の光硬化性シート状材料とを積層してなる積層成形材料、成形物の表面に前記の光硬化性シート状材料を用いることを特徴とする補強方法を提供するものである。

20 発明を実施するための最良の形態

次に本発明を詳細に説明する。

本発明の重合性モノマー(a)の相溶化パラメーター（SP値）は、下記表1、表2のモル牽引定数Gを数式1に当てはめて、算出された重合性モノマー(a)単独、又は、重合性モノマー(a)の混合物の計算値である。その値の計算例を具体的に次に示した。

25

数式1

$$SP = \Sigma (G) / \text{分子量}$$

表 1

モル牽引定数 G

基	G	基	G
CH ₃ -	148.3	-OH→	225.84
-CH ₂ -	131.5	酸性二量体 -H	-50.47
>CH-	85.99	芳香族 OH	170.99
>C<	32.03	NH ₂ -	226.56
CH ₂ =	126.54	-NH-	180.03
-CH=	121.53	-N<	61.08
>C=	84.51	-CN	354.56
芳香族-CH=	117.12	-NCO	358.66
芳香族>C-	98.12	-S-	209.42
エーテル、アセタール -O-	114.98	Cl ₂	342.67
エポキシイド -O-	176.20	第 1 Cl	205.06
-COO-	326.58	第 2 Cl	208.27
>C=O	262.96	芳香族 Cl	161.0
-CHO	292.64	Br	257.88
(-CO) ₂ O	567.29	芳香族 Br	205.60
		F	41.33

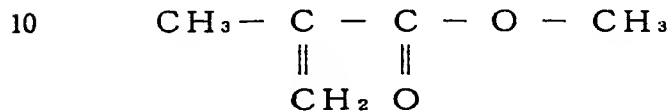
表 2

構造様式による G

基	G	基	G
共役	23.26	5員環	20.09
シス	-7.13	6員環	-23.44
トランス	-13.50	オルト置換	9.69
4員環	77.76	メタ置換	6.6
		パラ置換	40.33

< S P 値の計算例 >

メチルメタクリレート (MMA) の場合 :



S P = Σ (G) / 分子量であるから、

$$\Sigma G(\text{MMA}) = 148.3 \times 2 ((\text{CH}_3-) \times 2) + 126.54 \times 1 ((\text{CH}_2=) \times 1) + 84.51 \times 1 ((>\text{C}=) \times 1) + 326.58 \times 1 ((-\text{COO}-) \times 1) = 834.23$$

従って、S Pは、

$$S P = \Sigma G(\text{MMA}) / \text{分子量} = 834.23 / 100 = 8.34$$

5

混合液の場合：

$$S P (\text{MMA}) = 8.34$$

$$S P (\text{NPGDMA}) = 8.18$$

$$S P (\text{IBMA}) = 7.93$$

$$10 \quad \text{MMA} / \text{NPGDMA} / \text{IBMA} = 100 / 50 / 50 \text{なら}$$

$$S P (\text{混合液}) = 8.34 \times (100/200) + 8.18 \times (50/200) + 7.93 \times (50/200) = 8.20$$

本発明では、重合性モノマー(a)のS P値が、8.1～10.0範囲であることが重要である。この範囲から外れると、材料の増粘性が十分得られない。

15 重合性モノマー(a)としては、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸又はアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-、i s o-、又はt e r t-ブチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、トリデシル又はステアシル、さらには脂肪族アルコール基を含有するもの）が挙げられる。

また、ビニルアセテート、ビニルピバレート、ビニルネオノナノエート、ビニルネオデカノエート、ビニルラウレート、ビニルステアレート又はビニルベンゾ
20 エートなどのビニルエステルも用いることができる。

また、 α 、 β -不飽和ジエステルとして、例えば、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート、ジシクロヘキシルマレエート、および同様の残基を有するフマレートを用いることもできる。

25 さらに、ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン、4-t-ブチルスチレンなども使用することができる。

また、多官能重合性モノマーを併用することもでき、例えば、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメ

チロールプロパン、ペンタエリスリトール、又はOH末端ポリエーテル類（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールなど）のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルやジビニルベンゼンのような芳香族系モノマーも使用できる。

- 5 その他、好適なものとしては、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、ジ―またはポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸、オリゴエステル、ポリエステル、ジ―又はトリイソシアネート、イソシアネート基官能性のポリウレタンプレポリマーとの反応生成物や、アクリル酸又はメタクリル酸とジ―またはポリグリシジルエーテルとの反応生成物が挙げら
- 10 れる。

- これら重合性モノマー(a)のうち、モル牽引定数Gから算出されたSPが8.1～10.0であるものであれば単独で使用可能である。また、8.1より値の小さいモノマー、10.0より値の大きいモノマーでも、各モノマーの重量分率とSPの積の総和が8.1～10.0となる条件であれば、2種以上の重合性モノマー(a)を混合して用いることもできる。
- 15

重合体(b)は、ポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体の粉末状として得られるもので、好ましくは重量平均分子量10万以上、更に10万～300万のものである。重合体(b)は、本発明の材料中の重合性モノマー(a)にゆっくり溶けることにより増粘剤として働くものである。

- 20 重合体(b)を構成するモノマーとしてのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、メチルメタクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-デシルメタクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等があげられる。また、ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどの
- 25

非共役ジエン系化合物などを用いることもできる。

また、これらと共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-*t*-ブチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系化合物、メタアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタクリルアミド、などのメタクリルアミド系化合物およびグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルアクリレートなども挙げることができる。

重合体(b)には、アクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系単量体と共にラジカル重合可能な二重結合を少なくとも2つ以上有する架橋性単量体を使用することもできる。架橋性単量体の具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類；、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニル単量体、トリメリット酸トリアリル、トリアリルイソシアヌレートなどが例示される。該架橋性単量体の量は、共重合体中0.5重量%を超えてはならない。なぜなら、架橋度が高すぎ、マトリックス樹脂に膨潤せず、シートの透明性を低下させることで光硬化性も低下してしまうためである。

該重合体(b)の製造方法は、限定されるものではないが、通常は乳化重合法によりエマルジョンとして製造する。すなわち、成分となる単量体を、乳化剤の存在下に重合開始剤として過酸化物開始剤、レドックス開始剤などのラジカル重合開始剤を用いて乳化重合を行いエマルジョンを得る。このような乳化重合により粒径が、好ましくは300～5000オングストロームの粒子状重合体を含むエマルジョンを製造する。

乳化重合法により得られた共重合体からなるエマルジョンを通常、多翼型回転

ディスク式、円盤型回転ディスク式、ノズル式などで噴霧乾燥することにより、粉末状の重合体(b)が得られる。この乾燥の場合、一般に該重合体は噴霧液滴単位で凝集し、好ましくは20～100 μ m程度の凝集粒子を形成する。凝集の程度は乾燥条件によって異なり、乾燥後に粉碎してほぐす工程をもうけることもできる。また、乳化重合後に塩析法や凍結法によりラテックス粒子を凝固分離し、脱水して調製したウェットケーキを流動床などで乾燥して、凝集粒子状として得ることもできる。

該重合体(b)は、モノマー(a)あるいはモノマー(a)混合物100重量部に対し、1～100重量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは10～50重量部の範囲である。これは、1重量部未満であれば、増粘が不足し、ベタツキなど取り扱い性に問題が生じ、また、100重量部を超える場合は、添加直後から粘度が高くなり混練困難となるか、あるいは混練できる場合でも、増粘後に不溶分として該重合体が残し、シートの透明性を損なうのみでなく、光硬化後の成型品の曲げ強度や衝撃強度が低下するといった問題が生じるためである。

該重合体(b)は、単に溶解あるいは膨潤するだけでなく、添加し混合攪拌中および攪拌直後に固化しないものでなければならない。その25℃における増粘速度は、混合攪拌から5分以内で1000ポイズを超えてはならない。なぜなら、構成成分のひとつである繊維強化材(d)に含浸させる工程において、10分以内に1000ポイズを超えた場合、繊維強化材(d)との界面の接着力が無くなり、強度が低下する他、界面に残存する空隙のため、全体が白濁し、光の透過率が大幅に減少することで、本発明の光硬化性シート状材料の光硬化性が大幅に遅れる為である。

さらには、上記条件に加え、25℃における粘度が24時間以内に1000ポイズを超えるような重合体でなければならない。なぜなら、繊維強化材(d)に含浸させた後、シート状に保持する場合に、繊維強化材(d)含有率や単位重量を制御できず、所望の性能を得ることができなくなる。

光硬化剤(c)は、紫外部から可視部の領域の特定波長の光によって分解し、ラジカルを発生し得る化合物で、例えばジアセチル、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、

ジクロルフェノキシアセトフェノン、ヒドロキシルイソブチルケトン、ベンジルジメチルケタール、クロルチオキサントン、エチルアントラキノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ケタール、オニウム塩などに分類される有機化合物の1種或いは混合物、および必要に応じてアミン等の助触媒を配合したものが用いられる。その添加量は、モノマー(a)と重合体(b)との合計量に対して、好ましくは0.001~1重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%である。

繊維強化材(d)としては、通常強化(補強)材として用いられるものでよく、例えば、ガラス繊維、ポリエステル繊維、フェノール繊維、ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維、ナイロン繊維、炭素繊維が挙げられる。これらの形態としては、例えば、チョップドストランド、チョップドストランドマット、ロービング、織物状などが挙げられる。これらの繊維強化材(d)は樹脂組成物の粘度や得られる成形品の強度などを考慮して選ばれる。繊維強化材(d)の使用量は、モノマー(a)と重合体(b)の合計100重量部に対して、好ましくは10~100重量部である。

本発明では、更に成型品とした際の物性を考慮すれば、ラジカル硬化性重合体樹脂(e)を添加するのが好ましい。重合体樹脂(e)としては、例えば不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、および(メタ)アクリル重合体物が挙げられる。これらの樹脂(e)は、通常重合性不飽和モノマー(a)を含む組成物で、その混合割合は、好ましくは重合体樹脂：重合性単量体=30~80重量%：70~20重量%である。その添加量は、モノマー(a)と重合体粉末(b)との合計100重量部に対して、好ましくは0~80重量部である。その際、SP値が8.1~10の範囲となるようにしなければならない。

本発明の不飽和ポリエステルとは、好ましくは α 、 β -不飽和二塩基酸を含む二塩基酸類と多価アルコール類、必要によりジシクロペンタジエン系化合物との縮合反応で得られるものであり、必要に応じて、一塩基酸、一価アルコール、モノエポキシ化合物等を使用することができる。好ましくは数平均分子量500~5000の範囲のものである。

本発明のビニルエステル樹脂とは、不飽和ポリエステル(メタ)アクリレート

樹脂とも言われる、前記の不飽和ポリエステル末端に（メタ）アクリル化合物を反応した不飽和ポリエステル（メタ）アクリレートである。

更に、本発明のビニルエステル樹脂とは、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂とも言われる、ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂単独又はビスフェノールタイプ
5 エポキシ樹脂とノボラックタイプのエポキシ樹脂とを混合した樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル化触媒の存在下で反応して得られるものをいう。

本発明のウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、好ましくはポリイソシアネートとポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエン
10 ポリオール等のポリオール及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート化合物とを反応させて得られるもの、例えばポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネート（TDI）を1対2のモル比で反応させたポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタアクリレートとを1対2のモル比で反応させたもの等を挙げられる。

本発明の重合性不飽和モノマー(a)と重合体(b)との組成比は、好ましくは
15 (a) : (b) = 95 ~ 10 重量% : 5 ~ 90 重量%である。より好ましくは95 ~ 50 重量% : 5 ~ 50 重量%である。光硬化剤(c)は、これら(a)と(b)合計量に対して好ましくは0.001 ~ 1 重量%、繊維強化材(d)は、これら(a)と(b)合計100 重量部に対して、好ましくは10 ~ 100 重量部である。重合体樹脂(e)は、(a)と(b)合計100 重量部に対して好ましくは0 ~ 80 重量部である。

20 上記組成物の粘度が高い場合には、減粘剤を使用することもできる。減粘剤としては、得られる組成物の粘度を低下させることができるものであれば、特に限定されるものではない。このような減粘剤としては、具体的には、例えば、飽和ポリエステル系化合物、BYK（BYKケミー社製品、品名W900、W905、W960、W965、W980、W990、W995、W996、W9010）
25 等が挙げられる。これらの減粘剤は一種類のみを用いても良く、二種類以上を混合して用いても良い。

本発明の光硬化性シート状材料の製造法は、常温でSPが8.1以上10.0以下である重合性不飽和モノマー(a)あるいはモノマー混合物(a)に、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダーなどの公知の混合機を用いて、光硬化剤(c)を混

合溶解させる。最後に増粘剤としてポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートの主成分とする粉末状の重合体(b)を加え混合攪拌することでコンパウンドを製造する。

5 この混合機で調製されたコンパウンドは、2枚の離型フィルム（遮光性離型フィルムでも良い）の一方または双方にフローコーターまたはドクターナイフによって好ましくは0.3～5mmの一定の厚さに塗布し、好ましくは、その上に繊維強化材(d)をチョッパーにより切断して散布するか、チョップドストランドマットを挟み込むようにしてから塗布面を内にして貼合わせ、好ましくは圧延機によって圧延し、好ましくは厚さ0.5～7mmのシート状材料を得る。離型フィルムが遮光性でない場合には、暗箱に収納するか、該材料の両面を遮光性フィルムで被覆する工程を必要とする。最終的に該材料は、両面を離型フィルムで被覆した状態でローラーによって巻きとるか、折り畳む。また、特にSMCマシンを使用しない場合として、例えば、チョップドストランドマットに上記混合物をロール等で含浸させても良い。

15 増粘工程は、増粘剤としての重合体(b)の種類および量によって温度が異なるが、通常、常温（25℃）で1時間、45℃の加熱によって30分程度行う。得られた光硬化性シート状材料の離型フィルムの剥離性は良好である。

本発明のシート状材料の使用方法としては、屋外、屋内等で該材料の遮光性フィルム及び／又は離型性フィルムをはがし、被覆対象物の形状に合わせて賦形した後、1～3時間程度放置すればよく、こうすることにより該シート状材料によって成形品或いは対象物を被覆可能である。このシート状材料の用途は、管の更正保護材、被覆材、ライニング材、固定材料等が挙げられる。

本発明のシート状材料は、熱可塑性樹脂シートとの積層成形物の製造に使用したり、既存成形物の補強層として積層成形物を製造する際に使用できる。

25 本発明の熱可塑性樹脂シートとは、例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン及びその共重合体、アクリル（PMMAその他）樹脂、ABS、ポリスチレン、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、AS（アクリロニトリル／スチレン共重合体）、アクリル／塩化ビニル共重合体等から得られるもので、その厚みは、好ましくは0.1～5mmである。

本発明のシート状材料は、好ましくは80℃以下の温度でBステージ化（プリプレグ化）し、好ましくは常温～50℃までの加温、より好ましくは30℃～45℃によって増粘し、液状分のないプリプレグ化した光硬化性繊維強化樹脂シート状材料（以下、「繊維強化樹脂シート状材料」と省略する）となる。該増粘後

- 5 の繊維強化樹脂シート状材料の積層成形にあたって、予め軟化温度まで加熱された熱可塑性樹脂シートの裏面に、場合によってはプライマーを塗布した後に、片面の固定用フィルムを剥ぎ取って露出した繊維強化樹脂シート状材料面を押圧密着し、あるいは、常温で熱可塑性樹脂シートと繊維強化樹脂シート状材料とを同様に押圧密着した積層材を熱可塑性樹脂シートの軟化温度まで加熱し、このものを真空成形用型に熱可塑性樹脂シートの表面を型面に対向させて固定して、減
- 10 圧・吸引することにより、あるいは補助的に積層材背面の繊維強化樹脂シート状材料面から圧空・加圧することにより、積層材を型面の形状に賦形する。賦形後、繊維強化樹脂シート状材料面に紫外線または可視光を照射して、該シートを硬化させる。

- 15 この場合、光の照射は、積層材が真空成形型についたままで、行っても良いし、積層材を型からはずして、熱可塑性樹脂の冷却固化の後に行っても良い。繊維強化樹脂シート状材料裏面に残したフィルムは、光透過を妨げず、かつ軟質の薄い透明フィルムであれば、この操作が終了するまでつけておいて差し支えない。

- また、加圧とは、好ましくは0.1～10 kg/cm²の圧力による賦形である。同様に増粘後のプリプレグ化した該シート状材料の積層成形にあたって、予め軟化温度まで加熱された熱可塑性樹脂シートの裏面に、場合によってはプライマーを塗布した後に、片面の固定用フィルムを剥ぎ取って露出したプリプレグ化した繊維強化樹脂シート状材料面を押圧密着し、あるいは、常温で熱可塑性樹脂シートと繊維強化樹脂シート状材料とを同様に押圧密着した積層材を熱可塑性樹脂シートの軟化温度まで加熱した後、FRP型、金型などの成形用型に熱可塑性樹脂シートの表面を型面に対向させて固定して、加熱圧縮によって賦形する。賦形後、型の片側を外し、その面より紫外線または可視光を照射して繊維強化樹脂シート状材料を硬化させる。この場合も、光の照射は、積層材が成形型についた
- 20 ままで、行っても良いし、積層材を型からはずして、熱可塑性樹脂シートの冷却
- 25

固化の後に行っても良い。

光照射ランプは、特に制限はないが、市販の高圧水銀灯が好適である。

本発明の光硬化性繊維強化樹脂シート状材料は、適度の粘着性を持ち、加熱すると粘度が低下し、低圧下での流動が容易となる。さらに、常温下でも柔軟性を有し、熱可塑性樹脂シートに対する追従性は極めて良好である。該粘着性は、熱可塑性樹脂シートとの密着性が容易で、熱可塑性樹脂シートとの一体化が容易である。このような粘着性があるにもかかわらず、該シート状材料保持フィルムは剥ぎ取る際、まったくそのフィルムへの樹脂分の付着がなく、作業性に富み、経済性の面でも優位となる。

さらに、該シート状材料は、フィルムに挟まれた形で提供されるので、成形前の裁断や積み重ね等の取り扱いを容易にし、しかも、紫外線照射もあまり阻害しないので好都合である。

繊維強化樹脂シート状材料は、樹脂や添加剤、あるいは繊維強化材(d)の種類、またはこれらの含量、また全体の厚さを変えた多種類のものが製造できるので熱可塑性樹脂シートあるいは製品の強化複合材の厚さ、剛性、感触性等に適した繊維強化樹脂シート状材料を選ぶことができる。また、該シートの製造の際、増粘剤としての重合体(b)の添加量を変更することによって、増粘の程度を変更することができ、粘着性、取り扱い性を変更できる。

既存成形物の補強層として本発明のシート状材料を使用した積層成形物を製造するには、成形物の表面（裏面）に、本発明の繊維強化樹脂シート状材料を積層圧着し、次いで繊維強化樹脂シート状材料表面に紫外線もしくは可視光を照射して、該繊維強化樹脂シート状材料を補強層として硬化させることによる。

この成形物とは、移動可能な形のあるものであり、その材質は、熱可塑性樹脂製、熱硬化性樹脂製（不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂等、そのF.R.P等）、金属製（例えば、圧延鋼板、E D鋼板、ステンレス鋼板、亜鉛鋼板、アルミ鋼板等）、無機材（例えば、コンクリート、ガラス、セラミック、大理石等の天然石材等）、紙製、木製品等のいずれでも良い。

実施例

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、文中「部」とあるのは、重量部を示すものである。

5

(実施合成例：重合体粉末の合成)

メチルメタクリレート80部を、攪拌機を備えた反応機に仕込み、乳化剤としてメタクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体からなる高分子乳化剤1部、触媒として過硫酸カリウム0.1部を添加し、水150重量部中で重合温度80℃にて180分間攪拌した後、重合転化率98%になるまで重合を行った。得られたラテックスの平均粒子径はいずれも0.2～0.5 μ mの範囲内であった。得られたラテックスをスプレードライによって150℃で噴霧乾燥し、重合体粉末を得た。重量平均分子量は40万であった。

15 (実施例1：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが8.3であるメチルメタクリレート100gと8.2であるネオペンチルグリコールジメタクリレート100gの混合物は、混合物としてのSPが8.3である。これに紫外線硬化剤（イルガキュア651、チバ・スペシャリティーケミカルズ製品）を0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例1で作成したアクリル重合体粉末を40gを添加攪拌する。これを、450g/m²のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは、25℃で20分で1000ポイズを超える速度の増粘性を示す。得られたプリプレグを遮光性フィルムで覆い保存し、シート状材料とした。

25 該材料は、透明であり、若干タックを有する固形のシートとなる。硬化性は紫外線ランプで5秒照射させるだけで硬化した。

(実施例2：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが8.3であるメチルメタクリレート100

g、8.2であるネオペンチルグリコールジメタクリレート50gおよび7.9であるイソボルニルメタクリレート50gの混合物は、混合物としてのSPが8.18である。これに紫外線硬化剤（イルガキュア651、チバ・スペシャリティーケミカルズ製品）を0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末を40gを添加攪拌する。これを、450g/m²のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは25℃で20分以内に1000ポイズを超える速増粘性を示した。得られたシート状材料（プリプレグ）を遮光性フィルムで覆い保存する。得られたシート状材料は透明であった。

10 該材料は、紫外線ランプを5秒照射させるだけで硬化した。

（実施例3：プリプレグ）

スチレン80gを含む不飽和ポリエステル樹脂（ポリライトFR-200：大日本化学工業（株）製品）200gとメチルメタクリレート20gとを混合した混合物（SP値 8.4）製造後、紫外線硬化剤（イルガキュア651、チバ・スペシャリティーケミカルズ製品）を0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末40gを添加攪拌する。これを、450g/m²のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは25℃で30分以内に1000ポイズを超える速増粘性を示した。得られた成形材料を遮光性フィルムで覆い保存した。

20 該プリプレグは紫外線ランプを10秒照射させるだけで硬化可能であった。

（実施例4：ビニルエステルプリプレグ）

ビスフェノールA 1モル、メタクリル酸2モルから合成されるビニルエステル樹脂を不飽和ポリエステル樹脂の代わりに使用する以外は、実施例3と同様に光硬化性シート状材料を作成した。該コンパウンドの増粘は1分間の攪拌中は100ポイズ以下であり、10分で1000ポイズとなる。得られたシートは遮光性アルミ蒸着フィルムに包み、40℃で5分加熱することによって取り扱い性の良好なプリプレグシートとなる。得られたシート状材料は透明であり、紫外線ラン

ブを8秒照射することで硬化した。

(比較例1：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが7.9であるイソボルニルメタクリレート
200gに紫外線硬化剤（イルガキュア651）0.5gを加え攪拌溶解させる。
その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末40gを添加攪拌する。これ
を、 450 g/m^2 のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させるも、
該コンパウンドは45℃でもほとんど増粘せず、プリプレグとして使用できな
かった。

(実施例5)

実施例3で得られたシート状材料（プリプレグ）を厚さ3mmのポリメチルメ
タクリレート製シートに重ね、ローラーで圧着した後、所定の面積に切り取った。
この積層材料を150℃の空気浴の中に5分間放置して加熱した後、FRP製型
の上にポリメチルメタクリレート面を型に対向するように置き、型の孔から30
mmHgの減圧で吸引した。積層材料の賦形を充分にするため、型の上に、中央部に
孔を設けた鉄製の蓋をかぶせ、 5 kg/cm^2 で圧空した。完全に賦形した後、蓋を取
り去り、離型フィルムをつけたまま、シート状材料（プリプレグ）面にサンラン
プSSL250A（スタンレー電気製）を20分間照射して、硬化した積層品を
型からはずした。硬化および層間の接着は充分であった。

(実施例6)

ポリエステル樹脂（プロピレングリコール／フマル酸）100重量部、炭酸
カルシウム200重量部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛2重量部、酸化マ
グネシウム2重量部、繊維強化材として1/2インチのガラス繊維を5重量部、
パーブチルO（日本油脂（株）製硬化剤）2重量部からなるコンパウンドを増粘し
て得たバルクモールディングコンパウンドを、125℃で10分、 80 kg/cm^2
で加熱圧縮成形して5mm厚さの浴槽成形品を得た。

浴槽の底部およびコーナー部にプライマーとしてディオバーCP-700（ビ

ニルエステル樹脂、大日本インキ化学工業製品)を塗布した後、実施例4で得られたシート状材料(プリプレグ)を片面のみ離型フィルムを剥がし、ロールによって圧着させた。次いで、片面の離型フィルムをつけたまま、プリプレグ面にサンランプSSL250A(スタンレー電気製)を20分間照射して、補強層を有する浴槽成形品を得た。硬化および層間の接着は充分であった。

産業上の利用可能性

本発明は、(a)、(b)、(c)、(d)成分を含有することで、生産性、取り扱い性に優れ、光硬化性に優れたシート状材料を得ることができ、積層成形物の製造や成形物のバックアップ層(補強層)の形成に使用でき、管の更正保護材、被覆材、ライニング材、固定材料等への使用に対し有用な材料となる。

請 求 の 範 囲

1. (a) 下記重合体(b)に相溶あるいは下記重合体(b)を膨潤する重合性不飽和モノマー、

5 (b) ポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする高分子量の重合体、

(c) 光硬化剤、

及び(d) 繊維強化材を含有することを特徴とする光硬化性シート状材料。

10 2. 高分子量の重合体(b)が、重量平均分子量10万以上で、粉末状で得られるものであることを特徴とする請求項1記載の光硬化性シート状材料。

3. 重合性不飽和モノマー(a)が、アクリル系重合性モノマーであり、モル牽引定数Gを用い式「 $SP = \Sigma(G) / \text{分子量}$ 」で算出された相溶化パラメーター
15 SPが、8.1～10.0であることを特徴とする請求項1又は2記載の光硬化性シート状材料。

4. (メタ)アクリル系重合体、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、ウレタンアクリレートから選択される1種以上の樹脂(e)を含有することを特徴と
20 する請求項1～3のいずれか一項記載の光硬化性シート状材料。

5. 重合性不飽和モノマー(a)100重量部に対し、重合体(b)を1～100重量部含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の光硬化性シート状材料。

25

6. 熱可塑性樹脂シートと、請求項1～4のいずれか一項記載の光硬化性シート状材料とを積層してなる積層成形材料。

7. 成形物の表面に請求項1～3のいずれか一項記載の光硬化性シート状材料

を用いることを特徴とする補強方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08F 290/00,
B32B17/02, 5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08F 290/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-102953, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 07 September, 1978 (07.09.78), Claims; page 3, upper right column, line 3 to page 6, lower right column, line 16 (Family: none)	1-5
X	JP, 54-78787, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 23 June, 1979 (23.06.79), Claims; page 2, lower right column, line 1 to the last line; page 5, lower left column, the last line to page 7, lower right column, the last line (Family: none)	1-5
X	JP, 8-323860, A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD., SHOWA DENKO K.K.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; Par. Nos. [0010] to [0024] (Family: none)	1-7
Y	JP, 63-186744, A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.), 08 February, 1988 (08.02.88), Claims; page 1, lower left column, 9 th line from the bottom, to lower right column, line 5; page 2, upper right column, line 18 to page 3, lower right column, line 16 (Family: none)	6, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2000 (12.06.00)Date of mailing of the international search report
20 June, 2000 (20.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01604

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08L33/02, C08F290/00
B32B17/02, 5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08L33/02, C08F290/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 53-102953, A (住友化学工業株式会社), 7. 9 月. 1978 (07. 09. 78), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄3行~第6頁右下欄16行 (ファミリーなし)	1~5
X	JP, 54-78787, A (住友化学工業株式会社), 23. 6 月. 1979 (23. 06. 79), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄1行~末行, 第5頁左下欄末行~第7頁右下欄末行 (ファミリーなし)	1~5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川上 美秀

印

4J

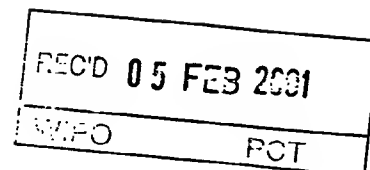
7824

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-323860, A (昭和高分子株式会社、昭和電工株式会社), 10. 12月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲, 段落 [0010] ~ [0024] (ファミリーなし)	1 ~ 7
Y	JP, 63-186744, A (昭和高分子株式会社), 8. 2月. 1988 (08. 02. 88), 特許請求の範囲, 第1頁左下欄下から9行~右下欄5行, 第2頁右上欄18行~第3頁右下欄16行 (ファミリーなし)	6, 7

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8325	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/01604	国際出願日 (日.月.年) 16.03.00	優先日 (日.月.年) 16.03.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁷ C08J5/24, 5/04 B29B11/16 C08L33/02 C08F290/00 B32B17/02, 5/02		
出願人 (氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.10.00	国際予備審査報告を作成した日 17.01.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 印	4 J 9 2 7 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (115070)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-7

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-7

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-7

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-3のそれぞれから新規性を有さない。

文献1, 2のそれぞれにはメタアクリル酸メチル及びビニル芳香族炭化水素またはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素（本願の請求の範囲1の(a)「重合性不飽和モノマー」に相当する。）と、該単量体混合物の部分重合体（本願の請求の範囲1の

(b)「高分子量の重合体」に相当する。）との混合物（シロップ）を光増感剤（本願の請求の範囲1の(c)「光硬化剤」に相当する。）と共にガラス繊維（本願の請求の範囲1の(d)「繊維強化材」に相当する。）に含浸または混合し、所望の形状にしたものが開示されている。また、メタクリル酸メチル樹脂（本願の請求の範囲1の(b)「高分子量の重合体」に相当する。）等の透明性重合体を混合することもできる（文献1の第5頁右下欄第7-17行、文献2の第5頁右下欄第13行-第6頁左上欄第3行を参照。）旨も記載されている。

文献3には、スチレンモノマーまたはメチルメタクリレート等の他の重合性モノマーとの混合物（文献3の第4頁「0014」を参照。）、低収縮化剤としてのポリメチルメタクリレート（文献3の第5頁「0017」を参照。）及び光重合開始剤組成物（文献3の請求項1を参照。）を含む樹脂組成物をフェルト状または織物状の材料に含浸させてなる光硬化性材料が開示されている。

請求の範囲2, 3, 5に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-3のそれぞれから新規性を有しない。文献1-3の材料を構成する重合性モノマー及びその部分重合体の化学構造は本願発明において用いられるものと相違するものではなく、また、前記モノマーと部分重合体がシロップ状の混合物を形成することも開示されているから、材料の構成に実質的な差異はない。

請求の範囲4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-3のそれぞれから新規性を有しない。文献1-3のそれぞれには、材料に不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂またはそれらの混合物（文献1-3の請求項1を参照。）を配合することが開示されている。

請求の範囲6, 7に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献2, 3のそれぞれから新規性を有しない。文献2には、ガラス繊維強化樹脂の表面を耐候性の優れた樹脂層で覆うことも有用である（文献2の第5頁左下欄最終行-右下欄第12行を参照。）ことが開示されている。文献3には、光硬化性複合材料を管状成形体内面に圧着、硬化させることが開示されている。

THIS PAGE BLANK (ISPT0)

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

請求の範囲 6, 7 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1-4 から進歩性を有しない。文献 4 には、光硬化性繊維強化プラスチックプリプレグシートの片面に透光性のシートを積層すること（文献 4 の請求項 1 を参照。）が開示されており、また、プリプレグシートを他の材料の表面に密着、硬化させることにより補強性を持たせられる（文献 4 の第 3 頁右上欄第 10-19 行を参照。）ことが開示されているから、文献 1-3 記載の繊維強化材を含有する光硬化性材料を文献 4 に記載されたような積層体の形成に用いようとすることは、当業者が容易に想到し得る程度のことである。

THIS PAGE BLANK SECRET

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8325	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/01604	国際出願日 (日.月.年) 16.03.00	優先日 (日.月.年) 16.03.99
出願人(氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08L33/02, 290/00,
B32B17/02, 5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08L33/02, 290/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 53-102953, A (住友化学工業株式会社), 7. 9 月. 1978 (07. 09. 78), 特許請求の範囲, 第3頁右上 欄3行~第6頁右下欄16行 (ファミリーなし)	1~5
X	JP, 54-78787, A (住友化学工業株式会社), 23. 6 月. 1979 (23. 06. 79), 特許請求の範囲, 第2頁右下 欄1行~末行, 第5頁左下欄末行~第7頁右下欄末行 (ファミリー なし)	1~5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行、日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川上 美秀

4 J

7824

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-323860, A (昭和高分子株式会社、昭和電工株式会社), 10. 12月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲, 段落 [0010] ~ [0024] (ファミリーなし)	1 ~ 7
Y	J P, 63-186744, A (昭和高分子株式会社), 8. 2月. 1988 (08. 02. 88), 特許請求の範囲, 第1頁左下欄下から9行~右下欄5行, 第2頁右上欄18行~第3頁右下欄16行 (ファミリーなし)	6, 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08F 290/00,
B32B17/02, 5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J 5/24, 5/04, B29B11/16,
C08F 290/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-102953, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 07 September, 1978 (07.09.78), Claims; page 3, upper right column, line 3 to page 6, lower right column, line 16 (Family: none)	1-5
X	JP, 54-78787, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 23 June, 1979 (23.06.79), Claims; page 2, lower right column, line 1 to the last line; page 5, lower left column, the last line to page 7, lower right column, the last line (Family: none)	1-5
X	JP, 8-323860, A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD., SHOWA DENKO K.K.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; Par. Nos. [0010] to [0024] (Family: none)	1-7
Y	JP, 63-186744, A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.), 08 February, 1988 (08.02.88), Claims; page 1, lower left column, 9 th line from the bottom, to lower right column, line 5; page 2, upper right column, line 18 to page 3, lower right column, line 16 (Family: none)	6, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2000 (12.06.00)

Date of mailing of the international search report
20 June, 2000 (20.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)